

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-175319

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>  
C 08 F 291/00識別記号  
MPZ庁内整理番号  
7142-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)6月23日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全15頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂の製造法

⑯ 特 願 平2-237328

⑰ 出 願 平2(1990)9月6日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)7月17日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-188691

㉑ 平2(1990)8月29日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平2-229103

⑮ 発 明 者 住 谷 隆 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑮ 発 明 者 伊 達 雅 志 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑮ 発 明 者 田 中 健 治 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑰ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 官能基を有する親水性ビニル系単量体(a)および架橋剤(b)を含有する30~80重量%濃度の水性液と重合開始剤(c)とを、該水性液が接触する面の加熱および/または冷却が行える重合装置に供給して重合を開始させ、次いで、該水性液を攪拌することなく、重合中の温度を20~70℃に制御して定温重合し、必要により重合率が70%以上の段階で70℃を超える温度に昇温し、重合を完結させることを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。
2. 該架橋剤(b)が該ビニル系単量体(a)と共に重合可能な架橋剤であり、その量が(a)の重量に対して0.0001~5重量%である請求項1記載の製造法。
3. 該水性液中の(a)の濃度が40~80重量%である請求項1または2記載の製造法。

4. 重合開始温度と重合中における最高到達温度との温度差が40℃以下である請求項1~3のいずれかに記載の製造法。

5. 該水性液を1~100mmのシート状あるいは薄膜状で重合する請求項1~4のいずれかに記載の製造法。

6. 請求項1~5のいずれかに記載の製造法により得られた水不溶性吸水性樹脂の含水ゲルを乾燥、粉碎し得られる粉粒状重合体(I)を、更に(I)中に含有する官能基と反応しうる基を2個以上有する化合物(d)またはイオン架橋を形成しうる多価金属化合物(e)で、該重合体(I)の表面を架橋することを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。

7. 請求項1~5のいずれかに記載の製造法により得られた水不溶性吸水性樹脂の含水ゲルを碎断した後、乾燥することを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。

8. 請求項1~5のいずれかに記載の製造法により得られた水不溶性吸水性樹脂の含水ゲル体を碎

断し、更に、疎水性架橋剤(f)で、碎断した該含水ゲル状重合体の表面を処理した後、乾燥と同時に架橋反応することとを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。

9. 含水ゲル状重合体を、100～1500ミクロンの大きさのゲルが全体の80%以上となるように碎断する請求項7または8記載の製造法。

10. 疎水性架橋剤が、<sup>(f)</sup>リゾルシンジグリシジルエーテル、1,8-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、オルト-フタル酸ジグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項8または9記載の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、水不溶性吸水性樹脂の製造法に関する。

#### 〔従来の技術〕

吸水性樹脂は、生理用品、紙おむつ等の衛生材料、ドリップ吸収剤、土壌保水剤、建材の結露防

合、重合時に発生する重合熱により急激な温度上昇が起こり、重合開始剤の分解速度が著しく増大する。その結果、得られた吸水性樹脂重合体の重量平均分子量(以下Mwと記載する)は低くなり、且つ分子量分布も広がる。

Mwが低く、分子量分布の広い吸水性樹脂は、常圧吸収量、加圧吸収量等の吸収性能が低下するという問題点がある。更に、水可溶性成分量の多い吸水性樹脂を紙おむつ等を使用したとき、紙おむつ表面のべとつき感の増大やカブレ等の原因となり好ましくない。

更に、特開昭58-71907号公報の重合方法や特開昭56-147809号公報の重合方法で30～80重量%もの高濃度の親水性ビニル系単量体水性液を重合した場合、重合開始剤が短時間で分解してしまう結果、得られた吸水性樹脂重合体中の残存モノマー量が高くなる。残存モノマー量が多いことは、吸水性樹脂を紙おむつ等を使用した際の安全性の面で問題である。

〔課題を解決するための手段〕

止などに幅広く用いられている。

従来、比較的高濃度の親水性ビニル系単量体を重合して水不溶性吸水性樹脂を製造する方法としては、水溶液重合法などの技術が知られており、この例としては、特定容器内で親水性ビニル系単量体水溶液を断熱重合する方法(例えば、特開昭55-108407号公報など)、双腕ニーダー内で、攪拌により重合ゲルを碎断しながら重合する方法(例えば、特開昭57-34101号公報など)、親水性ビニル系単量体の高濃度水溶液をベルト上で重合し、外部加熱を加えることなく重合と乾燥とを同時に行う方法(例えば、特開昭58-71907号公報など)、親水性ビニル系単量体と架橋剤から成る水性媒体混合物を断熱状態で噴霧または薄膜共重合する方法(例えば、特開昭56-147809号公報など)などを挙げることができる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前述の重合法により、30～80重量%もの高濃度の親水性ビニル系単量体水性液を水溶液重合して水不溶性吸水性樹脂を製造する場

本発明者は、上記問題点を解消し、且つ優れた品質を有する水不溶性吸水性樹脂を製造する方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、下記製法①～④により構成される水不溶性吸水性樹脂の製造法である。

製法①: 官能基を有する親水性ビニル系単量体(a)および架橋剤(b)を含有する30～80重量%濃度の水性液と重合開始剤(c)とを、該水性液が接触する面の加熱および/または冷却が行える重合装置に供給して重合を開始させ、次いで、該水性液を攪拌することなく、重合中の温度を20～70℃に制御して定温重合し、必要により重合率が70%以上の段階で70℃を超える温度に昇温し、重合を完結させることを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。

製法②: 製法①により得られた水不溶性吸水性樹脂の含水ゲルを乾燥、粉碎し得られる粉粒状重合体(I)を、更に(I)中に含有する官能基と反応しうる基を2個以上有する化合物(d)またはイオン架橋を形成しうる多価金属化合物(e)で、

該重合体(1)の表面を架橋することを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。

製法③：製法①により得られた水不溶性吸水性樹脂の含水ゲルを碎断した後、乾燥することを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。

製法④：製法①により得られた水不溶性吸水性樹脂の含水ゲルを碎断し、更に、疎水性架橋剤(1)で、碎断した該含水ゲル状重合体の表面を処理した後、乾燥と同時に架橋反応することを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。

以下、まず製法①について説明する。

本発明の実施により得られる水不溶性吸水性樹脂重合体は、Mwが極めて高く、且つ分子量分布が極めてシャープであり、その結果常圧吸収量、加圧吸収量が共に高く、且つ吸水性樹脂の水可溶性成分量と残存モノマー量が極めて少ないという従来にはない特徴を有する。

本発明において、該ビニル系単量体(a)としては、例えば、分子内に少なくとも1個の酸基を有するビニル系単量体および/またはその水溶性

(メタ)アクリルアミドスルホン酸[2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など]などが挙げられる。

また上記(1)のうち、分子内に少なくとも1種の酸基を有するビニル系単量体の水溶性塩としては、例えばこれらカルボン酸基またはスルホン酸基を有するビニル系単量体のアルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩)；並びにアルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウムなどの塩)；アンモニウム塩またはアミン塩(メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など)が挙げられる。

酸基を含有するビニル系単量体およびその水溶性塩(1)は単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。

分子内に少なくとも1個の第3級アミノ基および/または第4級アンモニウム塩基を有するビニル系単量体(2)としては、例えば(メタ)アクリルアミ

塩(1)；分子内に少なくとも1個の第3級アミノ基および/または第4級アンモニウム塩基を有するビニル系単量体(2)；分子内に少なくとも1個の酸基を有するビニル系単量体(3)が挙げられる。

上記(1)のうち、分子内に少なくとも1個の酸基を有するビニル系単量体としては、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体等が挙げられる。

カルボン酸基を有する単量体の具体的な例としては、不飽和モノまたはポリカルボン酸[(メタ)アクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など]、それらの無水物[無水マレイン酸など]などが挙げられる。

スルホン酸基を有する単量体の具体的な例としては、脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸[ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、ステレンスルホン酸など]、(メタ)アクリルスルホン酸[(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピルなど]、

ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライド(クロライドまたはブロマイド)、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムサルフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムサルフェートなど]；ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハライド(クロライドまたはブロマイド)、(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアン

モニウムサルフェート、(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなど]; ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[トリメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドの塩化物または臭化物、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物、ジエチルメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物など]; ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[トリメチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドの塩化物、トリメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物、ジエチルメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物など]; N-アルキルビニルピリジニウムハライド[N-メチル-2-ビニルピリジニウムハライド(クロライドまたはブロマイド)、N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライドなど]、トリアルキルアリルアンモニウム

ハライド[例えばトリメチルアリルアンモニウムハライド(クロライドまたはブロマイド)、トリエチルアリルアンモニウムクロライドなど]; 並びにビニルピロリドンなどが挙げられる。これらのビニル系単量体(2)は単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

分子内に少なくとも1個の水酸基を有するビニル系単量体(3)としては、例えばヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが挙げられる。

ビニル系単量体(a)のうちで好ましいものは、(1)であり、特に好ましいものは、分子内に少なくとも1個のカルボン酸基を有するビニル系単量体、そのナトリウム塩、そのカリウム塩およびこれら2種以上の併用である。

ビニル系単量体(a)として、(1)を用いた場合の水不溶性吸水性樹脂中の該水溶性塩の割合は通常50~90モル%、好ましくは60~80モル%である。割合が50モル%未満の場合、得られた吸水性樹脂

の性能が低下する。割合が90モル%を越えると、得られた樹脂のPRが高くなり人体の皮膚に対する安全性の点で問題となる。

この水溶性塩の割合の調整(中和)は、吸水性樹脂製造工程の任意の段階で行うことができ、例えば、該ビニル系単量体(a)の段階で部分中和する、あるいは重合生成物である含水ゲル状重合体の段階で部分中和する方法がある。

本発明において、該架橋剤(b)としては、例えば少なくとも2個のビニル基を有する化合物(4)、少なくとも1個のビニル基を有し、かつビニル系単量体(a)の官能基と反応しうる基を少なくとも1個有する化合物(5)、および(a)の官能基と反応しうる基を少なくとも2個有する化合物(6)が挙げられる。

化合物(4)例としては下記のものが挙げられる。

①ビス(メタ)アクリルアミド:

N,N-アルキレン(C1~C6)ビス(メタ)アクリルアミド、例えばN,N-メチレンビスアクリルアミド。

②ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル:

ポリオール類[エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなど]のジ-またはトリ-(メタ)アクリル酸エステル; 不飽和ポリエステル[上記ポリオール類とマレイン酸などの不飽和酸との反応によって得られる]およびジ-またはトリ-(メタ)アクリル酸エステル[ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸との反応によって得られる]など。

③カルバミルエステル:

ポリイソシアネート[トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびIC0基含有プレポリマー(上記ポリイソシアネートと活性水素原子含有化合物との反応によって得られる)など]とヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。

④ジまたはポリビニル化合物:

ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼンなど。

⑤ ポリオール類のジ-またはポリ-(メタ)アリルエーテル:

ポリオール類 [アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオール、炭水化物など] のジ-またはポリ-(メタ)アリルエーテルたとえばポリエチレングリコールジアリルエーテルおよびアリル化デンプン、アリル化セルロース。

⑥ ポリカルボン酸のジ-またはポリ-アリルエステル:

ジアリルフタレート、ジアリルアジベートなど。

⑦ 不飽和モノまたはポリカルボン酸とポリオールのモノ(メタ)アリルエーテルとのエステル:

ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルなど。

⑧ ポリアリロキシアルカン類:

テトラアリロキシエタンなど。

リシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂など、分子内にイソシアネート基を少なくとも2個以上有する化合物 [2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなど]、分子内に水酸基を少なくとも2個以上有する化合物 [グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど]、分子内に少なくともアミノ基を2個以上有する化合物 [エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなど] を例示することができる。

これらの化合物(8)は重合前の(a)とあらかじめ反応させて使用してもよく、重合後に架橋反応を行わせてもよい。

該架橋剤(b)のうちで好ましいものは、ビニ

化合物(5)の例としては(a)の官能基と反応性の基、例えば、ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基などを少なくとも1個含有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。具体的には、ヒドロキシル基含有不飽和化合物 [H-メチロール(メタ)アクリルアミドなど]; エポキシ基含有不飽和化合物 [グリシジル(メタ)アクリレートなど] およびカチオン性基含有不飽和化合物 [R, R', R''-トリメチル-R-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、R, R', R''-トリエチル-R-(メタ)アクリロイロキシエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなど] などが挙げられる。

化合物(8)の例としては、(a)の官能基と反応性の基、例えば、ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基などを2個以上有する化合物が挙げられる。具体的には、分子内にエポキシ基を少なくとも2個以上有する化合物 [エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジ

ル系単量体(a)と共重合可能な(4)および(5)の化合物であり、更に好ましいものは(4)の化合物である。特に好ましいものはH,H'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラアリロキシエタン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの比較的水溶性の高い共重合性架橋剤である。

本発明において、該架橋剤(b)の量はビニル系単量体(a)の自己架橋の程度により種々変化するが、ビニル系単量体(a)の重量に対して通常0.001~5%、好ましくは0.001~2%、特に好ましくは0.01~1.0%である。(b)の量が5%を超えると得られた吸水性樹脂は、吸水時のゲル強度が過大となりすぎて吸収性能が低下する。一方、0.0001%未満の場合、得られた吸水性樹脂は、吸水時のゲル強度が小さくゾル状となり、且つ水可溶性成分量も多くなる。

本発明において、ビニル系単量体(a)の水溶性液中における濃度は、重合温度を本発明の範囲で

ある20~70℃に制御した場合、重合温度が高いほどMwがアップすることから、重量基準で30~80%が好ましく、更に好ましくは35~75%であり、特に好ましくは40~60%である。

重合温度が30%未満の場合、得られた重合体のMwは小さく、その結果得られた吸水性樹脂の吸収性能も低いものとなる。一方、重合温度が80%を越えると、その状態が固形状に近くなり、均一な重合を行なうことが困難となる。

本発明において該水性液は、例えば(a)と(b)を水または水に可溶性有機溶剤【メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなど】と水の混合溶媒、好ましくは水に溶解または分散することにより得られる。

本発明において、重合時必要によりデンブロンおよび/またはセルロースなどの多糖類を添加することができる。

デンブロンとしては、例えばジャガイモデンブロン、トウモロコシデンブロン、コメデンブロンなどの天然

デンブロン；α化デンブロン、酸化デンブロンなどの加工デンブロンが挙げられる。

セルロースとしては、例えばヒドロキシアルキルセルロース、有機酸エステルセルロース、アルキルエーテルセルロース、カルボキシアルキルセルロースが挙げられる。

これら多糖類の量は、ビニル系単量体(a)の重量に対し通常0~20%、好ましくは0~10%である。

本発明において、該重合開始剤(c)としては、アゾ化合物【アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロペン)ハイドロクロライドなど】；無機過酸化物【過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど】；有機過酸化物【過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ジ-t-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、コハク酸パーオキサイドなど】；並びにレドックス触媒【アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコ

ルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物などの酸化剤との組合せからなるもの】が挙げられる。上記重合開始剤は2種以上併用してもよい。

これらのうち好ましいものは、アゾ化合物、無機過酸化物及び有機過酸化物（熱分解型のラジカル重合開始剤）である。

重合開始剤(c)の量は、ビニル系単量体(a)重量に基づいて通常0.0005~5%であり、好ましくは0.001~1%、特に好ましくは0.005~0.5%である。重合開始剤の量が5%を越えると、得られた重合体のMwが低下し好ましくない。一方、重合開始剤の量が0.0005%未満の場合、重合が開始しないか、開始するまでに非常に長時間を要して非効率的である。

本発明において、重合を開始させる温度は、使用する重合開始剤の分解温度によっても異なるが、通常0~70℃、好ましくは20~65℃、特に好ましくは30~60℃である。重合開始温度が0℃より低いと、通常のラジカル開始剤を用いた場合、その分

解速度が遅すぎて重合が開始しないか、あるいは重合が開始したとしても重合速度が極めて遅いという結果を招き効率的ではない。一方、重合開始温度が70℃を越えると、重合開始剤の分解速度が増大して重合中の温度制御が難しくなるばかりでなく、重合時における単量体の停止速度定数が増加するため、Mwの低下および/または分子量分布の増大を招くので好ましくない。

本発明において、重合中の温度は通常20~70℃、好ましくは30~65℃、特に好ましくは40~60℃である。重合温度が20℃より低いと、重合速度が極めて遅くなる。したがってある程度の重合率を確保し、残存モノマー量を低減させるためには長時間の重合を必要とし効率的でない。一方、重合温度が70℃を越えると、重合開始剤の分解速度が著しく増加するばかりでなく、重合時における単量体の停止速度定数が増加するため、Mwの低下および/または分子量分布の増大を招くので好ましくない。更に、重合開始剤が短時間で分解してしまう結果、得られた吸水性樹脂重合体中の残存モノ

ノマー量が非常に高くなる。

尚、本発明において定温重合とは、一定温度で重合するという意味ではなく、ある特定の温度範囲に重合中の温度が制御されている重合状態を表す。

本発明において重合開始温度と重合中における最高到達温度との温度差は、できる限り小さくすることが重要である。この温度差としては60℃以下、好ましくは40℃以下、特に好ましくは30℃以下である。この温度差が60℃を超えると、重合温度が上記20～70℃の範囲であっても分子量分布が増大し、その結果、水溶性成分量の増加と吸収性能の低下を招く。

本発明において該重合は、必要により不活性気流雰囲気下で実施してもよい。この不活性気流としては、窒素、ヘリウム、炭酸ガスなどが挙げられる。

本発明の重合に使用する、該水性液が接触する面の加熱および／または冷却が行える重合装置としては、接触する面の加熱および／または冷却を

フィルタープレス型重合装置である。更に好ましくは、両面から加熱および／または冷却が行えるこれらの装置である。

該水性液をシート状で重合する場合、該水性液は通常1～100mmの厚さ、好ましくは3～50mmの厚さ、特に好ましくは5～30mmの厚さになるように重合装置に供給される。該水性液の厚さが100mmを超えると、該水性液が接触する面から加熱および／または冷却を行っても、該接触面から離れている部分〔例えば、重合物の一つの面から加熱冷却する場合はその反対側の部分、両面から加熱冷却する場合は厚さの中心部分など〕の重合温度の制御が困難となる。その結果、生成する吸水性樹脂のMwの低下および／または分子量分布の増大を招くので好ましくない。

該水性液と接触する面から加熱および／または冷却を行う事により重合中の温度を制御するにあたっては、該水性液と接触する面の反対側から加熱冷却用媒体で加熱および／または冷却するのが通常であるが、この加熱冷却用媒体としてはとく

行うことにより、重合中の重合温度および重合開始温度と重合中における最高到達温度との温度差を所定の範囲に制御して定温重合できるものであればとくに限定されるものではない。例えば、ベルトコンベアーの下部片面あるいは該水性液をベルトでサンドイッチしベルトコンベアーの上、下の両面から、加熱および／または冷却が行えるベルトコンベアー型重合装置、プレート面の片面あるいは両面のから加熱および／または冷却が行える熱交換プレート式重合装置、両面の面から加熱および／または冷却が行える遠心薄膜型重合装置、片面あるいは両面から加熱および／または冷却が行えるフィルタープレス型重合装置などの該ビニル系単量体(a)がシート状で重合可能な装置、該水性液が接触する面から加熱および／または冷却が行えるジャケットを備えた円筒型重合装置などを例示できる。好ましい重合装置は、該接触する面の加熱および／または冷却が可能であり、且つ該重合性水性液を攪拌することなく、シート状で定温重合可能なベルトコンベアー型重合装置、

に限定はなく、例えば冷媒、冷水、温水、冷風、温風、水蒸気などが挙げられる。

該水性液と接触する面の材質としては、とくに限定されるものではないが、該水性液と加熱冷却媒体との熱移動を容易にする目的から、熱伝導性のよい材質が好ましい。

このような材質としては、ステンレス、鉄、銅、ニッケル合金、アルミニウム、真鍮、鉛、銅等の金属類、ガラス、金属粉あるいは無機粉末等を含有したポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等の合成樹脂類などを例示できる。

また、該水性液と接触する面の材質として、金属類を用いた場合、重合後に該水性液と接触する面からの重合体の剥離を容易にする目的で、該材質の熱伝導性を大幅に損ねない程度において、付着防止性のある公知の樹脂、例えばフッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂等で該水性液と接触する面を被覆してもよい。

本発明では、必要により、重合率が70%以上の段階で70℃を超えるの温度に昇温して重合を完結させることができる。この様に、重合率が70%以上の段階で70℃を超える温度に昇温して重合を完結させることにより、20~70℃の温度で重合を完結させるよりも重合時間の短縮が可能となり、且つ残存モノマーの少ない吸水性樹脂が得られる。

重合率が70%未満の段階では、いまだ重合開始剤が残存している場合が多いことから、70℃を超える温度に昇温することにより急激な重合開始剤の分解が起こり、Mwの低下を招くことがある。好ましくは重合率が80%以上の段階である。尚、重合率は、冷却操作により強制的に重合を停止させた後、未重合単量体重を液体クロマトグラフィーなどで測定することにより求めることができる。

重合を完結させる温度としては70℃を超える温度が好ましいが、特に好ましくは75~98℃である。尚、本発明において重合完結とは必ずしも重合率100%を意味するものではなく、生成する吸水性樹脂中に通常許容される範囲のモノマー(例えば1%

以下)が残存していてもよい。

本発明の方法により重合して得られた含水ゲル状重合体を乾燥し、通常の粉砕機を使用して、所定の粒度に粉砕することにより粉粒状の水不溶性吸水性樹脂が製造される。

以下製法④について説明する。

本発明において、粉粒状の水不溶性吸水性樹脂である重合体(I)の官能基と反応しうる基を少なくとも2個有する化合物(d)またはイオン架橋を形成しうる多価金属化合物(e)で重合体(I)の表面を更に架橋せしめることにより、吸収性能を低下させることなく、より高いゲル強度を有し、水可溶性成分量がより少なくなり、吸水ゲルの安定性に優れた樹脂を製造することができ、更に加圧吸収速度が速いという特長も付与される。

該重合体(I)中に含有する官能基が酸基の場合、該化合物(d)のうち、分子内にエポキシ基、イソシアネート基、水酸基、アミノ基などの基を少なくとも2個有する化合物、並びに、該多価金属化合物(e)が使用できる。

重合体(I)中に含有する官能基がカチオン基の場合、該化合物(d)のうち、分子内にエポキシ基、イソシアネート基、カルボン酸基などの基を少なくとも2個以上有する化合物が使用できる。

重合体(I)中に含有する官能基が水酸基の場合、該化合物(d)のうち、分子内にエポキシ基、イソシアネート基、カルボン酸基などの基を少なくとも2個以上有する化合物が使用できる。

該化合物(d)の具体的な例としては、分子内にエポキシ基を少なくとも2個以上有する化合物[エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂など]; 分子内にイソシアネート基を少なくとも2個以上有する化合物[2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなど]; 分子内に水酸基

を少なくとも2個以上有する化合物[グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど]; 分子内に少なくともアミノ基を2個以上有する化合物[エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなど]; 分子内にカルボン酸基を2個以上有する化合物[シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ポリ(メタ)アクリル酸など]などが挙げられる。

またイオン架橋を形成しうる多価金属化合物(e)としては、例えば、[アルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウムなど)、亜鉛、アルミニウム、チタンなどの水酸化物、これら金属のハロゲン化物、およびこれら金属の塩(硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩)など]を挙げることができる。

該化合物(d)または多価金属化合物(e)のうち、該化合物(d)が好ましく、特に好ましくは分子内にエポキシ基を少なくとも2個以上有する化合物である。



該化合物(d)または多価金属化合物(e)の添加量は、該重合体(I)の架橋度や樹脂に要求される吸水性能、ゲル強度により種々変化させることができるが、該重合体(I)の重量に対し通常0.001~5%以下、好ましくは0.001~3%、更に好ましくは0.01~1%である。

該化合物(d)または多価金属化合物(e)は、原液あるいは粉末の状態で該重合体(I)に添加しても良いが、均一な架橋反応を行うために、通常、水溶液あるいは水分散液の状態で添加される。

この水溶液あるいは水分散液の濃度は、該化合物(d)または多価金属化合物(e)の組成、分子量等により異なるが、通常重量基準で0.1~70%、好ましくは1~50%である。

また、上記水溶液あるいは水分散液の場合の添加量は、樹脂に要求される吸水性能、該化合物濃度等により種々変化しうるが、通常、粉粒状吸水性樹脂の重量に対して0.1~30%、好ましくは0.5~15%、更に好ましくは1~10%である。添加量が0.1%未満では、均一な架橋を行うことができず好まし

くない。一方、添加量が30%を超えると、架橋剤液が粒状吸水性樹脂内部にまで浸透し、得られた吸水性樹脂のゲル強度のアップと水溶性成分量の低減ははかれるもの吸収性能が低下する。

該化合物(d)または多価金属化合物(e)を該重合体(I)に添加する方法は、両者を均一に混合できればよく特に制限はないが、例えばナウター式混合機、ニーダー式混合機、パドル型混合機、V型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、気流型混合機等に該重合体(I)を入れ、攪拌を行いながら、スプレー、シャワーリング、滴下等の方法により該化合物(d)または多価金属化合物(e)の水溶液あるいは分散液を添加する方法；並びに高速攪拌が行える、ミキサーや上記混合機に該重合体(I)を入れ連続的に該化合物(d)または多価金属化合物(e)の水溶液あるいは分散液を添加、混合する方法などが挙げられる。

本発明において、該重合体(I)と該化合物(d)または多価金属化合物(e)の混合物を、

必要により加熱して架橋反応を行わせても良い。

加熱する場合の温度は、該化合物(d)または多価金属化合物(e)と重合体(I)中に含有する官能基との反応性により異なり一概にはいえないが、通常20~250℃、好ましくは30~200℃である。

加熱する場合の温度が250℃を超えると、重合体(I)の分解が起こり、吸収性能の低下や着色が起こるので好ましくない。

加熱処理装置についても特に限定されず、熱風乾燥機、流動層乾燥機、ナウター式乾燥機、ロータリーキルンなど、通常の加熱乾燥機でよい。

以下製法④について説明する。

製法④により得られた水不溶性吸水性樹脂の含水ゲルを50~2000ミクロン、好ましくは100~1500ミクロン、更に好ましくは200~1000ミクロンの大きさのゲルが全体の80%以上になるように砕断することにより、乾燥が非常に容易となり、且つ乾燥後の粉碎工程を略することが可能となる。し

たがって、乾燥、粉碎に要するエネルギーコストが軽減され、更に粒度分布が極めてシャープで、微粉含量が極端に少ない吸水性樹脂粉末が得られる。

このようなゲルの砕断に適した装置としては、ブロック状あるいはシート状などの含水ゲル重合体を上記大きさのゲルに砕断できる砕断機であれば特に限定されないが、例えばカッター刃を備えた縦切り型スリッター、カッター刃を備えた横切り型スリッター、回転刃を備えたカッター式の砕断機、所定の口径の目皿と回転刃を備えたミートチョッパーなどが例示できる。この様な市販の砕断機としては、ペレタイザー、ガイナクラッシャー、V型粉碎機、BQ型粉碎機(以上、朋来鉄工所製)、ロートブレックス(細川ミクロン製)、ミートチョッパー(牧野鉄工所製)などが例示できる。また、含水ゲル重合体を上記大きさのゲルに砕断するために、上記のような含水ゲルの砕断機の2機以上を組み合わせて、多段で砕断してもよい。市販のゲル砕断機の組合せの例としては、ガ

イナクラッシャーとV型粉砕機、ガイナクラッシャーとB O 型 砕機、ガイナクラッシャーと、ミートチョッパー、ロートブレックスとミートチョッパーなどの組合せが例示できる。

本発明において、ゲルの碎断時および乾燥時の含水ゲル同士の付着および碎断機、乾燥機への含水ゲルの付着を防ぐ目的で、必要により離型剤を添加してもよい。このような離型剤としては、無機粉末類〔炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、表面を酸水処理した二酸化ケイ素、酸化チタンなど〕、天然物由来の粉末類〔小麦粉、米粉、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど〕、合成高分子または合成樹脂の粉末類〔ポリビニルアルコール、ポリエステル、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル系樹脂など〕、アニオン性界面活性剤〔ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルス

ルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾ  
リニウムベタインなど]、高分子活性剤[カチオ  
ン化セルロース、ポリエチレングリコール、ポリ  
プロピレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウ  
ムなど]、公知のシリコン系界面活性剤及びフッ  
素系界面活性剤などを例示できる。これらの離型  
剤の中で好ましいものは、無機粉末類、アニオン  
性界面活性剤類および非イオン性界面活性剤であ  
る。

本発明において、必要により添加する離型剤の添加位置については特に限定されないが、通常、該水性液中、重合後のゲルの碎断前、碎断中および／または碎断後の段階、好ましくはゲルの碎断前、碎断中および／または碎断後の段階である。

離型剤の添加方法としては、離型剤の形状が粉末状の場合、粉末状態、あるいは水に分散あるいは溶解した状態で添加でき、液状の場合は、原液の状態、水分散あるいは水に溶解した状態で添加することができる。

阻型剤の添加量は、重合性単量体の組成、重合

ルホコハク酸ナトリウム、ラウロイルザルコシン  
ナトリウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウ  
ム、ラウリル燐酸ナトリウム、N-椰子油脂肪酸  
アシル-L-グルタミン酸モノナトリウム、ラウ  
リルスルホ酢酸ナトリウムなど]、非イオン性界  
面活性剤[1:1型椰子油脂肪酸ジエタノールアミド、  
ラウリルジメチルアミンオキシド、モノステアリ  
ン酸グリセリン、モノステアリン酸ポリエチレン  
グリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコ  
ール、モノラウリン酸ソルビタン、モノラウリン  
酸ポリオキシエチレンソルビタン、ノニルフェノ  
ールポリオキシエチレン、オクチルフェノールポ  
リオキシエチレン、ドデシルフェノールポリオキ  
シエチレンなど]、カチオン性界面活性剤[塩化  
ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステ  
アリルジメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリ  
ン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニ  
ウムなど]、両性活性剤[椰子油脂肪酸アミドプ  
ロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジ  
メチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カ

濃度、碎断後のゲルの大きさ、碎断機の機種などにより異なり、種々変化させることができるが、離型剤が粉末状の場合、通常重合性単量体に対して0~5%、好ましくは、0.001%~3%である。添加量が5%を越えると、粉末状の離型剤を添加した場合、多量の離型剤が製品中に含有されることになり、結果として製品の発塵が起こったり、吸収性能が低下したりするため、好ましくない。尚、末状の離型剤を用いた場合、ゲル碎断後の任意の段階で過剰の離型剤を分離、回収してもよい。添加する離型剤が液状の場合の添加量は、重量基準で通常0~5%、好ましくは0.0001~3%である。添加量が5%を越えると製品の粉体流動性が悪化するため好ましくない。

以下製法④について説明する。

本発明において、上記の切断した断した含水ゲル状重合体の表面を疎水性架橋剤(f)で処理した後、加熱乾燥することにより、吸水性樹脂の表面のみがさらに架橋されるため、吸収性能を低下させることなく、より高いゲル強度を有し、水可

溶性成分量がより少なくなり、吸水ゲルの安定性に優れた吸水性樹脂を製造することができ、更に加圧吸収速度が速いという特長も付与される。

含水ゲルの状態で、親水性架橋剤の架橋剤を使用すると、該架橋剤が含水ゲルの内部にまで浸透しやすいことから、得られた吸水性樹脂のゲル強度のアップと水可溶性成分量の低減は図れるものの、吸収性能が低下する。

疎水性架橋剤(1)としては、重合体中の官能基と反応しうる基を2個以上有した化合物、例えば疎水性の多官能グリシジル化合物が挙げられる。具体的な例としては、リゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンテルグリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、オルト-フタル酸ジグリシジルエーテル等を例示できる。好ましくは、リゾルシンジグリシジルエーテルおよび1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルである。

疎水性架橋剤(1)の添加量は、重合性単量体

を含む水性液中に添加される架橋剤の量や吸水性樹脂に要求される吸収性能、ゲル強度などにより種々変化するができるが、例えば重合性単量体の合計重量に対し通常0.001~5%、好ましくは0.005~1%、更に好ましくは0.01~0.5%である。

疎水性架橋剤(1)を添加した含水ゲル状重合体を加熱乾燥することにより、含水ゲルの乾燥と疎水性架橋剤による吸水性樹脂の表面架橋とを同時に実現できる。

加熱乾燥の温度としては特に限定されないが、通常100~250℃、好ましくは110~200℃である。

加熱処理装置についても特に限定されず、熱風乾燥機、流動層乾燥機、ナウター式乾燥機、ロータリーキルンなど、通常の加熱乾燥機でよい。

#### 【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の常圧吸収量、加圧吸収量、水溶出成分量およびゲル強度は下記の方法により

測定した。以下、%は重量%を示す。

#### (1)常圧吸収量

250メッシュナイロンメッシュで作成したティーバッグに吸水性樹脂1gを入れ、生理食塩水(0.9%塩化ナトリウム水溶液)中に80分間浸漬した後、15分間水切りして増加重量を測定し、これを常圧吸収量とした。

#### (2)加圧吸収量

底面に250メッシュのナイロンメッシュを貼った内径30mm、高さ80mmの内筒型プラスチックチューブに吸水性樹脂0.1gを入れて均一に広げる。この上に20g/cm<sup>2</sup>の荷重となるように外径30mmの分銅を乗せる。

生理食塩水80mlの入ったシャーレ(直径:12cm)の中にプラスチックチューブをナイロンメッシュ側を下にして浸し放置する。吸水性樹脂が生理食塩水を吸収して増加した重量を5分後及び30分後に測定して各時間における加圧吸収量とした。

#### (3)水可溶性成分量

公開特許公報 昭62-54751号に記載の方法により、

3時間抽出後の水可溶性成分量を測定する。

#### (4)ゲル強度

生理食塩水40gと吸水性樹脂1gを混合し40倍ゲルを作成し、ネオカードメーカー(飯尾電機社製)を用いてゲル強度を測定する。

#### (5)残存モノマー量

吸水性樹脂1gと生理食塩水250gとを300mlビーカーの入れ、攪拌下に3時間抽出した後膨潤ゲルを濾別し、濾液中の残存モノマー量を液体クロマトグラフィーにより測定する。

#### 実施例-1

50%濃度のアクリル酸水溶液600g、テトラアリルオキシエタン0.05g、パーロイルSA(日本油脂工業製)0.05gを十分混合し、水性液液を作製した。この液に窒素ガスを導入して、液中の溶存酸素量を1ppm以下まで低下させた後、窒素ガスを満たした400mm×300mm×100mmのステンレス製バット内に注入し、酸素が入らないようにバット上部をポリエチレンのフィルムでシールした。この時の水性液の厚みは5mmであった。

このステンレス製バットを45℃の温水浴に30mmの高さまで浸したところ、約15分後に重合が開始した。温水浴で重合中の温度をコントロールすることにより、重合中の温度を55～60℃に維持して約5時間後に重合を完結させた。この含水ゲル状重合体に50%濃度の水酸化ナトリウム水溶液240gを添加してニーダーで混練し、アクリル酸の72モル%を中和した後乾燥した。この乾燥物を20メッシュ以下の粒度に粉砕して水不溶性吸水性樹脂[A]を得た。

#### 実施例-2

温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコにアクリル酸380g、メチレンビスアクリルアミド0.05gおよび脱イオン水200gを入れて混合した。この混合物の温度を40℃以下に保ちながら、48%水酸化ナトリウム水溶液312gを徐々に添加してアクリル酸の75モル%を中和した。この溶液に0.05gのV-50(和光純薬工業製アノ系触媒)を混合し、窒素ガスを導入して溶液中の溶存酸素量を1ppm以下とした。この溶液を直径1cmのガラス製試験管に

加熱、冷却を行うことにより重合中の温度を50～60℃に維持して重合を継続し、重合率が87%に達した約45分後に含水ゲルを75℃に温調した熱成槽に移し、約30分間保持して重合を完結させた。

含水ゲル状重合体を熱風乾燥機で乾燥した後、20メッシュ以下の粒度に粉砕して水不溶性吸水性樹脂[C]を得た。

#### 実施例-4

実施例-1で得られた粉粒状の水不溶性吸水性樹脂[A]100gを家庭用のジューサーミキサーに入れ、回転数10,000回転にて攪拌を行ないながら、ミキサー上部からエチレングリコールジグリシジルエーテル(ナガセ化成工業製)の10%水溶液5gを滴下し、更に1分間攪拌を続けた。その後、この混合物を取り出し、熱風乾燥機を用いて、150℃で30分加熱し、粉粒状重合体の表面の架橋を行い、水不溶性の吸水性樹脂[D]を得た。

#### 実施例-5

実施例-2で得られた粉粒状の水不溶性吸水性樹脂[B]100gをニーダーに入れ、攪拌下に硫酸

いれ、50℃の温水浴で重合を開始させた。

重合中の温度を40～50℃に保持し、重合率が85%に達した約45分後に80℃に昇温し、約20分後に重合を完結させた。

この含水ゲルを熱風乾燥機で乾燥し、さらに20メッシュ以下の粒度に粉砕することにより水不溶性吸水性樹脂[B]を得た。

#### 実施例-3

ジャケット付き中和槽に、アクリル酸7.2kg、トリメチロールプロパントリアクリレート1gおよび水連水4kgを入れて混合した。この混合液に、液温度を40℃に保ちながら、48%水酸化ナトリウム水溶液5kgを徐々に滴下し、アクリル酸の75モル%を中和した。この溶液に、過硫酸カリウム0.5gを混合し、窒素ガスを導入して液中の溶存酸素量を0.5ppmとした。この溶液を、窒素気流雰囲気下で、ベルト面の加熱、冷却が行える移動式ベルト状重合機(スチールベルト式重合機)に厚みが8mmになるように供給し、50℃に加熱して重合を開始させた。重合物の温度が55℃に上昇した時点でベルト面の

アルミニウムの40%水溶液2.5gをスプレー添加し、粉粒状の水不溶性吸水性樹脂[B]の表面の架橋を行い、その後の加熱乾燥を行うことなく水不溶性吸水性樹脂[E]を得た。

#### 実施例-6

実施例-3で得られた粉粒状の水不溶性吸水性樹脂[C]10kgを、水溶液等が連続的に供給できるノズルを備えたパドル型混合機(回転数: 3,000回転)に連続的に供給しながら、該ノズルからエチレンジアミンの30%水溶液200gを添加し、粉粒状の水不溶性吸水性樹脂[C]の表面の架橋を行い、水不溶性吸水性樹脂[F]を得た。

#### 実施例-7

実施例-3で得られた含水ゲル1kgに、離型剤として、アロファソ-ZI-24(椰子油脂肪酸ジエタノールアミド; 三井化成工業製)の10%水溶液20gをスプレー添加しながら、ゲル切断機を用いて、含水ゲルを200～1500ミクロンの大きさに切断した。

この切断ゲル100gを熱風乾燥機に移して150℃で45分間加熱することにより、水不溶性吸水性樹脂

〔G〕を得た。この場合、乾燥後の粉碎を省略が可能であった。

#### 実施例-8

実施例-7で得られた碎断ゲル100gの表面に疎水性ジエポキシ架橋剤EI-212（ナガセ化成工業製）0.07gを添加した後、熱風乾燥機に移して170℃で30分間加熱することにより、ゲル表面の架橋と含水ゲルの乾燥とを同時に行い、水不溶性吸水性樹脂〔H〕を得た。

#### 実施例-9

実施例-3で得られた含水ゲル5Kgをミートチョッパーを用いて碎断した。碎断後の含水ゲル粒子の大きさは、300～1000ミクロンのものが約83%であった。

この碎断した含水ゲル100gの表面に疎水性ジエポキシ架橋剤EI-721（ナガセ化成工業製）0.1gを添加した後、熱風乾燥機に移して150℃で45分間加熱することにより、ゲル表面の架橋と含水ゲルの乾燥とを同時に行い、水不溶性吸水性樹脂〔I〕を得た。

#### 比較例-2

ジャケット付き双腕型ニーダー（250mm×200mm×80mm）に、75モル%が水酸化ナトリウムで中和されたアクリル酸397g、メチレンビスアクリルアミド0.05g、V-50を0.05gおよび水600gからなるビニル系単量体（a）液を加え、液中の溶存酸素量が1ppm以下になるまで窒素ガスを導入した。攪拌を行いながら、ジャケットに50℃の温水を通水して重合を開始させた。約15分後には重合物の温度が90℃に上昇したがそのまま攪拌を続けて重合を終了させた。この重合中の最高到達温度は115℃であり、攪拌により5～20mm角に碎断された含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲルを熱風乾燥機し、さらに20メッシュ以下の粒度に粉碎して、比較の吸水性樹脂〔ロ〕を得た。

#### 比較例-3

比較例-1で得られた粉粒状の吸水性樹脂〔イ〕100gを家庭用のジューサーミキサーに入れ、回転数10,000回転にて攪拌を行ないながら、ミキサー上部からエチレングリコールジグリシジルエーテ

#### 比較例-1

50%濃度のアクリル酸水溶液800g、テトラアリルオキシエタン0.05g、パーロイルSA（日本油脂工業製）0.05gを十分混合し、ビニル系単量体（a）液を作製した。この液に窒素ガスを導入して、液中の溶存酸素量を1ppm以下まで低下させた後、窒素ガスを満たした400mm×300mm×100mmのステンレス製バット内に注入し、酸素が入らないようにバット上部をポリエチレンのフィルムでシールした。この時のビニル系単量体（a）液の厚みは5mmであった。

このビニル系単量体（a）液を45℃に加熱し、断熱重合したところ、急激な発熱とともに重合が進行し、約15分間で重合が終了した。この重合中の最高到達温度は約150℃であった。

この含水ゲル状重合体に50%濃度の水酸化ナトリウム水溶液240gを添加してニーダーで攪拌し、アクリル酸の72モル%を中和した後乾燥した。この乾燥物を20メッシュ以下の粒度に粉碎して比較の吸水性樹脂〔イ〕を得た。

ルの10%水溶液5gを滴下し、更に1分間攪拌を続けた。その後、この混合物を取り出し、熱風乾燥機を用いて、150℃で30分加熱し、粉粒状の吸水性樹脂〔イ〕の表面の架橋を行い、吸水性樹脂〔ハ〕を得た。

#### 比較例-4

比較例-2で得られた粉粒状の吸水性樹脂〔ロ〕100gをニーダーに入れ、硫酸アルミニウムの40%水溶液2.5gをスプレー添加し、粉粒状の吸水性樹脂〔ロ〕の表面の架橋を行い、吸水性樹脂〔ニ〕を得た。

実施例1～9および比較例1～4で得られた吸水性樹脂の常圧吸収量、加圧吸収量、水可溶性成分量およびゲル強度を測定した結果を第1表に、粒度分布及び残存モノマーを測定した結果を第2表に示す。

第1表

		吸水性樹脂	常圧 吸収量 (g/g)	加圧 吸収量 (g/g)		水可溶 成分量 (%)	ゲル 強度 (10 <sup>4</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )
				5分後	30分後		
実施例	1	A	67	20	34	3.4	2.7
	2	B	64	21	31	3.5	2.5
	3	C	66	20	32	3.2	2.6
	4	D	65	38	42	2.5	3.5
	5	E	61	35	40	2.8	3.4
	6	F	64	37	41	2.9	3.2
	7	G	65	21	32	3.2	2.6
	8	H	61	35	41	2.8	3.4
	9	I	63	36	40	2.7	3.2
比較例	1	イ	51	2	8	21.5	0.9
	2	ロ	58	6	17	14.8	1.4
	3	ハ	49	12	18	20.5	1.8
	4	ニ	55	15	28	14.2	2.0

第2表

		吸水性樹脂	粒度分布 (%)			残存モノマー (ppm)
			20~30 メッシュ	30~ 140 メッシュ	140 メッシュ 以上	
実施例	1	A	28.4	61.8	9.8	500
	2	B	27.5	62.3	10.2	350
	3	C	25.7	65.4	8.9	300
	4	D	29.5	65.8	4.8	500
	5	E	28.5	68.3	3.2	350
	6	F	25.2	70.9	3.9	300
	7	G	8.5	90.7	0.8	300
	8	H	11.6	88.0	0.4	250
	9	I	14.5	85.3	0.2	250
比較例	1	イ	28.5	57.2	14.1	1100
	2	ロ	30.3	58.7	10.7	900
	3	ハ	29.5	59.2	10.1	1100
	4	ニ	32.3	59.7	7.7	800

## 〔発明の効果〕

本発明による吸水性樹脂は次のような効果を実現する。

- ① 分子量が大きく、分子量分布のシャープな吸水性樹脂を製造することができる。
- ② 常圧吸収量および加圧吸収量が共に高い吸水性樹脂を製造することができる。
- ③ 水可溶性成分量および残存モノマー量の少ない吸水性樹脂を製造することができる。
- ④ 高濃度で水溶液重合することから、含水ゲル状重合体の乾燥に要するエネルギーコストが少なくてすみ経済的である。
- ⑤ 吸水ゲルの経時安定性に優れる。
- ⑥ 本明細書記載の製法②あるいは④の場合、含水ゲル状重合体を切断した後乾燥することにより、粉碎工程の省略が可能となり、且つ粒度分布が極めてシャープな吸水性樹脂を製造することができる。
- ⑦ 本明細書中で記載の製法②あるいは④の方法で更に表面架橋した物は従来の吸水性樹脂に比べ

て、加圧吸収速度（加圧吸収量5分値）、加圧吸収量をさらに向上させ、且つ吸水後のゲル強度が大きく、水可溶性成分量の少ない吸水性樹脂を製造することが可能となる。

従来のアクリル酸アルカリ金属塩とアクリル酸を架橋剤の存在下、本発明と同様の30%以上の高濃度で断熱重合して製造した吸水性樹脂は、重合体の分子量が大きくなりにくく、かつ分子量分布をシャープにすることが困難であった。したがって吸収性能が劣り、水可溶性成分量も多かった。しかるに本発明によれば、外部からの加熱冷却により重合中の温度をある一定範囲に制御して定温重合していることから、重合体の分子量が大きく、かつ分子量分布がシャープとなる。従って、得られた水不溶性の吸水性樹脂は、優れた吸収特性を有し、且つ水可溶性成分量が少ない。また、本明細書記載の製法②あるいは製法④の方法により水不溶性吸水性樹脂の表面を架橋させる場合は、この効果が一層増す。

上記効果を奏することから、本発明により得ら

れた水不溶性吸水性樹脂は吸収性当材、衛生材料（子供用および大人用紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッドなど）などの人体に接する用途；鮮度保持材、保冷材、ドリップ吸収材などの食品類と接する用途；油中の水の分離剤、その他の脱水または乾燥剤；植物や土壌などの保水剤；ヘドロなどの凝固剤；結露防止剤；電線あるいは光ファイバー用止水材や土木建築用止水材など、吸水・保水・膨潤・ゲル化を必要とする各種産業用途に有用である。

特許出願人

三井化成工業株式会社

